

AB

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-276564

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

8

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 27/36

(21)Application number : 06-067284

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.04.1994

(72)Inventor : KIMURA MASAHIRO
IMAI SHIRO
TSUNASHIMA KENJI

(54) POLYMER MULTILAYER-COATED METALLIC LAMINATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metallic laminate that is superior in impact resistance and taste characteristics, still keeps its superior impact resistance especially even after it is subjected to retorting, baking, or other thermal treatment, and can be suitably used for a metallic can produced by molding.

CONSTITUTION: A metallic laminate is formed by coating a base with a layer (I) formed by compounding a polyester A mainly composed of ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate having a melting point of 140-245° C with an olefin polymer in a weight ratio of 60:40 | 97:3 and a layer (II) made of a polyester B mainly composed of ethylene terephthalate having a melting point of 220-265° C by extrusion laminating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3284741

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開平7-

(43) 公開日 平成7年

(51) Int.Cl.⁶B 3 2 B 15/08
27/36

識別記号

1 0 4 A

片内整理番号

7148-4F
7421-4F

P I

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L

(21) 出願番号 特願平6-67284

(22) 出願日 平成6年(1994)4月5日

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目(72) 発明者 木村 将弘
滋賀県大津市園山1丁目1番
式会社滋賀事業場内(72) 発明者 今井 史朗
滋賀県大津市園山1丁目1番
式会社滋賀事業場内(72) 発明者 網島 研二
滋賀県大津市園山1丁目1番
式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 ポリマ多層被覆金属積層体

(57) 【要約】

【構成】融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60：40～97：3の割合で配合されてなる(I)層と、融点220～265℃のエチレンテレフタレートとを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる(II)層を押し出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ多層被覆金属積層体。

【効果】本発明のポリマ多層被覆金属積層体は耐衝撃

(2)

特開平 7 -

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点140～245℃のエチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比で60：40～97：3の割合で配合されてなる（I）層と、融点220～265℃のエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルBよりなる（II）層を押出ラミネートにより被覆してなることを特徴とするポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項2】 ポリエステル成分のカルボキシル末端基量が35当量／トン以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項3】 ポリエステル成分のジエチレングリコール成分量が0.01～1.5重量％であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項4】 ポリエステル成分のアセトアルデヒド量が30ppm以下であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【請求項5】 ポリエステル成分の極限粘度[η]が0.7以上であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のポリマ多層被覆金属積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリマ多層被覆金属積層体に関するものである。更に詳しくは成形性、耐衝撃性、味特性に優れ、成形加工によって製造される金属缶に好適なポリマ多層被覆金属積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、金属缶の缶内面及び外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として、金属缶の材料である銅板、アルミニウム板あるいは該金属板にめっき等各種の表面処理を施した金属板にポリマを押

着したり、ポリマからの溶出成分などの、容物の風味がそこなわれないこと（以下「う」）。

【0007】これらの要求を解決するためになされておる。例えば特開昭51-1には結晶化度20％以下のポリエチレン系重合体を押出ラミネートした金属体、48755号公報にはポリメチレンテレフタ体を200～350℃に加熱した金属ネートした金属体、特公平2-9935-0℃未満に加熱された金属体上に多層の押出ラミネートした金属体等が開示されながら、これらの提案は上述のような多特性を総合的に満足できるものではなく、性、味特性を両立する点に対しては十分レベルにあるとは言えなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の問題点を解消することにあ、衝撃性、味特性に優れ、特に耐衝撃性、優れ成形加工によって製造される金属缶、多層被覆金属積層体を提供することにあ。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の40～245℃のエチレンテレフタレーエチレンイソフタレートを主たる構成成分とするポリエステルAとオレフィン系ポリマが重量比97：3の割合で配合されてなる（I）0～265℃のエチレンテレフタレート、分とするポリエステルBよりなる（II）ートにより被覆してなることを特徴とする、覆金属積層体によって達成することがで

【0010】本発明は、特定の融点を有ルを積層し、低融点のポリエステルに、系ポリマを混合することにより、金属に、後、成形し製缶された際、製缶工程での、のレトルト処理などの多くの熱履歴を受、衝撃性が得られることを見いだしたもの、果は耐衝撃性、味特性の両立だけでなく、的に向上できる点で従来技術に比べて非

(3)

特開平 7 -

3

4

カルボン酸成分。例えばナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等の中から任意に選ばれるジカルボン酸成分を共重合してもよい。一方、グリコール成分としてはエチレングリコール以外の成分として、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等を共重合してもよく、グリコール成分のうちブタンジオールは耐衝撃性向上の点から好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

【0013】また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、共重合ポリエステルにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

【0014】本発明で使用するポリエステルAとしては、融点として140～245℃であることが耐熱性、金属板との十分な接着性の点、さらにオレフィン系ポリマと混合する際にオレフィン系ポリマの分解を抑制する点が必要である。好ましくは、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート、ブタンジオール/イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートなどの共重合ポリエステル、及び該ポリエステルにジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオキシエチレングリコールを共重合したポリエステルなどが挙げられる。

【0015】ポリエステルAと混合されるオレフィン系ポリマは、特に限定されないが、低密度、中密度、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子重ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのオレフィン-ビニルアルコール共重合体、非晶ポリオレフィンなどが挙げ

しい。

【0017】ここで、非晶ポリオレフィンは熱測定で結晶融点が観測されにくいものでいう非晶ポリオレフィンの代表的なシクロペンタジエンの水素化物、ジシクとエチレンとの共重合体の水素化物、ジエンの反応生成物とエチレンとの共重合およびノルボルネン系重合体から選ばれたをいう。

10 【0018】オレフィン系ポリマは、ボの溶融押出性の点で210℃、2160トインデックスが0.1～50g/10、好ましく、さらに好ましくは0.5～3特に好ましくは1～20g/10分である。

【0019】また、ポリエステルAとオマの混合層に公知の相溶化剤を添加し組と耐衝撃性が改善されるので好ましい。

20 【0020】本発明において、耐衝撃性に両立する点でポリエステルAとオレフィニ重合比で60:40～97:3の割合で(I)層を有することが必要である。さポリエステルAとオレフィン系ポリマが30～95:5、より好ましくはポリエフィン系ポリマが重合比で75:25～る。このようにポリエステルAに柔軟性、ると考えられるオレフィン系ポリマを含より耐衝撃性が大きく向上する。

30 【0021】一方、製造工程での耐傷性、料成分の非吸着性を考慮すると前記ポリエステルAが220～265℃のエチレンテレなる構成成分とするポリエステルBより、積層することが好ましい。融点が220℃の耐熱性が不十分であり好ましくない、レンテレフタレートを主たる構成成分とるとは70モル%以上、好ましくは80チレンテレフタレート単位であるポリエ。

【0022】さらに、ポリエステルAとの融点差が好ましくは35℃以下、さらに0℃以下、より好ましくは25℃以下で、で等ける熱融解時に(I)層と(II)層

(4)

特開平 7 -

5

部においてカルボキシル末端基量を多くすることは接着性を向上させる上で好ましい。

【0025】本発明におけるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01～1.5重量%、さらに好ましくは0.01～1.0重量%、より好ましくは0.01～0.6重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても良好な耐衝撃性を維持する上で望ましい。このことは、200℃以上での耐酸化分解性が向上するものと考えられ、さらに公知の酸化防止剤を0.0001 10～1重量%添加してもよい。

【0026】ジエチレングリコール成分を0.01未満とすることは重合工程が煩雑となり、コストの面で好ましくなく、1.5重量%を超えると製缶工程での熱履歴によりポリエステルの劣化が生じフィルムの耐衝撃性を大きく悪化し好ましくない。ジエチレングリコールは一般にポリエステル製造の際に副生するが、その量を減少させるには、重合時間を短縮したり、重合触媒として使用されるアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの量を限定する方法、液相重合と固相重合を組み合わせる 20方法、アルカリ金属成分を含有させる方法などが挙げられるが方法としては特に限定されない。

【0027】また、味特性を良好にする上で、ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量を好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、より好ましくは20ppm以下が望ましい。アセトアルデヒドの含有量が30ppmを超えると味特性に劣る。ポリエステル中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエ 30ステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150℃以上、融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して熔融押出する方法、ポリエステルを熔融押出する際に押出温度を融点+30℃以内、好ましくは融点+25℃以内で、短時間で押出す方法等を挙げることができる。

【0028】また、本発明において特に耐衝撃性・味特

5

ム元素量が1ppm未満であると味特性分でなく、また500ppmを超えると、中に異物が発生し耐衝撃性が悪化したり、してしまう。本発明のポリエステルは、にゲルマニウム元素の前記特定量を含有り味特性をさらに向上させることができ、ム元素をポリエステルに含有させる方法、意の方法を採用することができ特に限定、富ポリエステルの製造が完結する以前の、いて、重合触媒としてゲルマニウム化合物が好ましい。このような方法としては、ニウム化合物の粉体をそのまま添加するは特公昭54-22234号公報に記載に、ポリエステルの出発原料であるグリゲルマニウム化合物を溶解させて添加することができる。ゲルマニウム化合物と二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、テトラエトキシド、ゲルマニウムテトラルマニウムエチレングリコキシド等のゲ 20コキシド化合物、ゲルマニウムフェノール、β-ナフトレート等のゲルマニウム化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲル、けることができる。中でも二酸化ゲルマ、い。

【0030】また、本発明のポリエステ、からポリエステル中のオリゴマの含有量、以下とすることが好ましく、さらには0、下、特に0.6重量%以下とすること、重合ポリエステル中のオリゴマの含有量、を超えると味特性に劣り好ましくない。のオリゴマの含有量を0.8重量%以下に限定されるものではないが、上述の共、ル中のアセトアルデヒド含有量を減少さ、の方法等を採用することで達成できる。

【0031】本発明のポリエステルの製、の任意の方法を採用することができ、特、のではない。例えばポリエチレンテレフ

【0028】また、本発明において特に耐衝撃性・味特 40 フタル酸成分を共重合し、ゲルマニウム

(5)

特開平 7 -

7

8

ができる。

【0032】本発明のポリエステルを製造する際には、従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としては例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物等、着色防止剤としては例えばリン化合物等挙げることができる。

【0033】本発明において、ポリエステルA、ポリエステルBは、触媒、ジエチレングリコール置、カルボキシル末端基置は異なっているもよい。ポリマを回収する場合は、(I)層に回収することが味特性の点で好ましい。

【0034】本発明の被覆ポリマの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する皮膜性、耐衝撃性、味特性の点で、5～50 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは8～45 μ m、より好ましくは10～40 μ mである。

【0035】さらに積層ポリマとしては、(I)層の厚みと(II)層の厚みの比として20:1～1:1(I:II)であることが味特性、耐衝撃性の点で好ましく、特に15:1～4:1(I:II)であることが耐衝撃性の点で好ましい。

【0036】また、本発明のポリマには加工性を向上させるために、平均粒子径0.1～10 μ mの無機粒子および/または有機粒子が0.01～10重量%含有させてもよいし、無機粒子でもよい。但し、10 μ mを超える平均粒子径を有する粒子を使用するとポリマ層の欠陥が生じ易くなるので好ましくない。特に30 μ m以上の粒子を含有させると好ましくないために、押出時のフィルターとしては30 μ m以上の異物を激減できるものを使用することが好ましい。無機粒子および/または有機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、ジビニルベンゼン類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコーン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、

【0039】また、(I)層にコロナ放電面処理を施すことにより接着性を向上させる上に好ましい。そのは5～40が好ましく、さらに好ましくは10～30である。

【0040】本発明の金属体へのポリマとしては溶融押出ラミネートであれば特にIが、本発明の製造方法例について述べる。

【0041】ポリエステルAとしてイソ5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート、0.84、ジエチレングリコール0.7; 15℃、カルボキシル末端基:15当量、レービニルアルコール共重合体(エチモル%, 融点183℃、MFI:8g/℃、2160g)を重量比で95:5、Bとしてイソフタル酸5モル%共重合ポフタレート([η]=0.90、ジエチ0.89重量%, 融点240℃、カルボ14当量/トン)を二軸ペント式の別々機の温度は融点+25℃((I)層側は:対して融点+30℃)に設定)に供給し;後にフィードブロック(275℃設定)として口金から吐出後、(I)層が金属面0.3mm程度の厚みの金属板に厚さ3ラミネートを行う。その後直ちに水などまで冷却固化してポリマ多層被覆積層金た。ラミネート工程に防曇処理を施すと:生じ難くなるので好ましい。

【0042】本発明の金属体とは特に限:成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素:が好ましい。さらに、鉄を素材とする金:の表面に接着性や耐腐食性を改良する無:層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、酸処理、亜硝酸クロム酸処理、クロメート:ロメート処理などで代表される化成処理:もよい。特に金属クロム換算値でクロム150mg/m²のクロム水和酸化物が:に、展延性金属メッキ層、例えばニッケ:鉛、アルミニウム、鍍金、真鍮などを設:スメラキの場合、5～15g/m²

(5)

特開平 7 -

9

10

色剤を配合することができ、着色剤としては白色系、赤色系などが好ましく使用され、酸化チタン、亜鉛華、無機または有機顔料などから選ばれた着色剤を5~60重量%、好ましくは15~50重量%添加することが望ましい。添加量が5重量%未満であると色調、白色性などの点で劣り好ましくない。必要に応じて、ピンキング剤、ブルーイング剤などを併用してもよい。

【0044】

【特性の測定法、評価法】なお特性は以下の方法により測定、評価した。

【0045】(1) ポリエステル中のジエチレングリコール成分の含有量

NMR (13C-NMRスペクトル) によって測定した。

【0046】(2) ポリエステル中のゲルマニウム元素の含有量

蛍光X線測定によりポリエステル組成物中のゲルマニウム元素の含有量とピーク強度の検量線から定置した。

【0047】(3) ポリエステルの極限粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。なお、不溶ポリマは濾過して取り除いて測定した。

【0048】(4) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、10℃/minの昇温速度で測定した。

【0049】(5) ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量

ポリマの微粉末を2g採取しイオン交換水と共に耐圧容器に仕込み、120℃で60分間水抽出後、高感度ガスクロで定置しポリエステル中のアセトアルデヒド量を求めた。

【0050】(6) ポリエステル中のオリゴマ含有量

ポリマ100mgをオルソクロロフェノール1mlに溶解し、溶液を分別した後液体クロマトグラフ(Varian社製モデル8500)で環状三量体を測定し、オリゴマ量とした。

【0051】(7) 耐衝撃性

100~350℃に加熱されたSnメッキしたブリキ金層板をポリマで被覆した後、170℃で成形して成形比(最

B級: 0.1mA以上0.2mA未満

C級: 0.2mA以上0.5mA未満

D級: 0.5mA以上

【0054】(レトルト飲料での耐衝撃) 20℃10分の条件で空焼きを行い、空×30分のレトルト処理をし、市販のウレシ、30℃、24時間放置し、缶底外面5箇所衝撃を与えた後、内容物を除き缶マスキングしてカップ内に1%食塩水を、中の電極と金属缶に6Vの電圧をかけていた。

【0055】A級: 0.1mA未満

B級: 0.1mA以上0.2mA未満

C級: 0.2mA以上0.5mA以下

D級: 0.5mA以上

【0056】(9) 味特性

ポリマ(II)層側のみ香料水溶液(d-pm水溶液)に接するようにして(接触m²) 室温7日間放置した後、80℃で液中で加熱し追い出される成分を、ガスィーによりフィルム1gあたりのd-リを定置し味特性を評価した。

【0057】また、成形した金属缶に香料モノン20ppm水溶液)を入れ、密し、その後開封して官能検査によって、下の基準で評価した。

【0058】A級: 臭気に変化が見られ、B級: 臭気にほとんど変化が見られない、C級: 臭気に変化が見られる

【0059】

【実施例】以下実施例によって本発明をる。

【0060】実施例1

ポリエステルAとしてイソフタル酸17、合ポリエチレテレフタレート(ゲルマ、0ppm, [η]=0.84、ジエチレ、0.70重量%、融点215℃、カルボ、15当量/トン)とエチレンービニルア、体(エチレン含有量29モル%、融点1、1.8g/10分(210℃、2160

(7)

特開平 7 -

11

吐出後、(I)層が接着面になるように約200℃に通電加熱された厚さ0.3mmの銅板(Sn付着量が缶外面側2.8g/m²、缶内面側100mg/m²にクロメート処理を行ったブリキ銅板)に押出ラミネートを行い(その際のニップ圧としては約80kg/cm、ラミネート速度50m/分)、直ちに水槽にて急冷した。かくして得られた2層積層被覆ポリマは、ポリエステル成分を溶剤に溶かし極限粘度を求めたところ0.78、オリゴマ含有量0.5重量%、アセトアルデヒド量18ppm、カルボキシル末端基22当量/トンであった。物性、及び金属板にラミネートし製缶した結果を表1に示す。表からわかるように、オレフィン-ビニルアルコール共重合体を適量含有する本発明のポリマ多層被覆金属積層体は特に耐衝撃性、味特性の両者に優れていた。

【0061】実施例2～実施例12

ポリオレフィンの量、種類、積層比、ポリエステルの種類、金属板の種類などを変更し実施例1と同様にして金属板に押出ラミネートした。結果を表1～表4に示した。

【0062】実施例2は、ポリエステルAとオレフィン-ビニルアルコール共重合体の量を重量比で80:20とし、オレフィン-ビニルアルコール共重合体をエチレン含有量44モル%、融点164℃、MFI:12g/10分(210℃、2160g)、ポリエステルBをポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点250℃、カルボキシル末端基:16当量/トン)とし、ラミネート速度を80m/分とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表1に示すとおり特に良好な特性が得られた。

【0063】実施例3は、ポリエステルAをイソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量42ppm、 $[\eta]=0.85$ 、ジエチレングリコール0.70重量%、融点227℃、カルボキシル末端基:14当量/トン)、ポリオレフィンを三井石油化学(株)製「アベル」6509(ノルボルネン系非晶ポリオレフィン、熱変形温度70℃[ASTM D-648、18.6kg/cm²])とし重量比で85:15、積層比、ポリエステルの粒子処方を変更

12

例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層2に示すとおり良好な特性を得た。

【0065】実施例5は、ポリエステル、グリコール量を2.0重量%とした以外に例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得たとおり良好な特性を得た。

【0066】実施例6は、ポリオレフィン、エチレン(密度0.918g/cm³、MFI:3g/10分(210℃、2160g))以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0067】実施例7は、ポリオレフィン、ビニルアセテート(5%)コポリマー(密度0.918g/cm³、融点102℃、MFI:1g/10分(210℃、2160g))とし重量比を9:1、ポリエステルB、粒子処方を変更した以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0068】実施例8は、ポリエステル、酸14モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量200ppm、 $[\eta]=0.90$ 、ジエチレングリコール0.50重量%、融点250℃、カルボキシル末端基:11当量/トン)、ポリオレフィン(エチレン-メタクリル酸共重合:融点99℃、MFI:5g/10分(210℃、2160g))とし重量比90:10とし、例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表2に示すとおり良好な特性を得た。

【0069】実施例9は、溶液重合のみ、 $[\eta]=0.67$ のポリエステルA、溶剤に溶解した $[\eta]=0.68$ のポリエステルB、抽出機で280℃で抽出した以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。得たポリマはアセトアルデヒド量が多く、極限粘度に表3に示すとおり耐衝撃性、味特性が良好な特性が得られた。

【0070】実施例10は、積層比を1層:(II)層とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表4に示すとおり積層比が大きいと耐衝撃性がやや

【0071】実施例11は、積層比を1層:(II)層とした以外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆金属積層体を得た。表4に示すとおり積層比が大きいと耐衝撃性がやや

(8)

特開平 7 -

13

側)に押出ラミし急冷した。さらに成形比1.2のDTR(Draw Thin Redraw)成形を行った。その後、缶の耐衝撃性、味特性を調べたところ表4に示すように良好な特性を得ることができ、缶外面の白色性も良好であった。

【0073】(ポリマ1)

ラミネート面(27 μ m):イソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量42ppm, $[\eta]=0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基:25当量/トン)とエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量29モル%)を重量比で92:8非ラミネート面(3 μ m):イソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm, $[\eta]=0.74$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基:16当量/トン)

【0074】(ポリマ2)

ラミネート面(5 μ m):イソフタル酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量42ppm, $[\eta]=0.75$ 、ジエチレングリコール0.80重量%、融点228℃、カルボキシル末端基:25当量/トン)とエチレン-ビニルアルコール共重合体(エチレン含有量29モル%)を重量比で92:8非ラミネート面(25 μ m):イソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量40ppm, $[\eta]=0.74$ 、ジエチレングリコール0.89重量%、融点240℃、カルボキシル末端基:16当量/トン)と二酸化チタン(平均粒子径0.3 μ m)70重量%含有ポリブチレンテレフタレート($[\eta]=0.75$ 、融点221℃)を重量比で1:2

【0075】比較例1

(I)層としてイソフタル酸17.5モル%共重合ポリ

14

エチレンテレフタレート(ゲルマニウム: m, $[\eta]=0.65$ 、ジエチレングリコール量%、融点211℃、アセトアルデヒド:カルボキシル末端基41当量/トン)、イソフタル酸5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート(ゲルマニウム元素量42ppm, $[\eta]=0.74$ 、ジエチレングリコール1.20重量%、融点240℃、カルボキシル末端基39当量/トン、 μ mの酸化珪素粒子0.1重量%)を、0℃として、実施例1と同様の方法にし、覆金属積層体を得た。表5に結果を示し、【0076】このポリマ多層被覆金属積層レフィン含有しておらず、アセトアルため特性が悪化した。

【0077】比較例2

実施例1のポリオレフィン量を1重量%、リコール量を2.5重量%、 $[\eta]=0$ 、外は実施例1と同様にしてポリマ多層被覆得た。表5に結果を示した。

【0078】表からわかるように、ポリマ量が不十分であり、耐衝撃性、味特性が低かった。

【0079】比較例3

ポリエステルAとポリオレフィンとして、レン(密度0.918g/cm³、融点1:3g/10分(210℃、2160:40:60とした以外は比較例1と同様)層被覆金属積層体を得た。表5に結果を示す。

【0080】表からわかるように、ポリマが本発明外であり、味特性が大きく低下した。

【0081】

【表1】

30

(9)

特開平 7 -

15

16

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	
示 マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ ー	ポリエステルA 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:44) 80:20	PET/I ¹⁸ Ge (42) 0.85 0.70 227 14 非晶 ポリオレフィン 85:15
	II 層 使 用 ポ リ マ ー	ポリエステルB 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μ m)	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET Ge (40) 0.90 0.89 250 16 — —	PET/I ⁸ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 3.0
被 覆 ポ リ マ ー 特 性	膜厚 I/II (μ m) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (試験/メートル) 味特性 d-リネモン吸着量 (mg/g) 臭気変化	27/3 0.78 22 18 0.50 A/A 27 A	27/3 0.80 20 16 0.45 A/A 28 A	25/5 0.80 21 18 0.47 A/A 29 A	

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

Ge : ゲルマニウム

【表2】

(10)

特開平 7 -

17

18

表2

			実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルA 触媒類 (元素量 ppm) [η] DSG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ¹⁰ Ge (50) 0.72 0.70 235 20 非晶 ポリオレフィン 90:10	PET/I ^{11.5} Ge (40) 0.84 2.0 212 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{11.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 LDPE 92:8
	II 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルB 触媒類 (元素量 ppm) [η] DSG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子量、量 (重量%) 平均粒子径 (μm)	PET/I ³ Ge (40) 0.75 0.89 240 14 — —	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0
被 覆 材 質 特 性	ポ リ マ	厚み I/II (μm) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (原種/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (mg/g) 臭気変化	27/3 0.68 27 19 0.50 B/B 22 A	27/3 0.77 25 21 0.52 B/B 26 A	27/3 0.75 24 20 0.58 A/B 24 A
	特 性				

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DSG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

LDPE : 低密度ポリエチレン

Ge : ゲルマニウム

【表3】

(11)

特開平 7 -

19

20

表3

		実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 16 EVA (VA: 5%) 95:5	PET/I ¹⁴ 8b (200) 0.86 0.50 228 11 アイオノマー	PET/I ^{17.5} Ge (40) 0.67 0.70 215 40 EVOH (E: 29) 92:8
	II 層 使 用 ポ リ マ	PET/I ³ Ge (40) 0.90 0.89 244 14 - -	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.68 0.89 241 42 SiO ₂ 0.2 4.0
被 覆 ポ リ マ 特 性	厚み 1/II (μm)	27/3	25/5	27/3
	[η]	0.75	0.74	0.65
特 性	カルボキシル基量 (当量/トン)	26	24	45
	AA (ppm)	20	19	28
特 性	オリゴマ (重量%)	0.54	0.49	0.78
	耐衝撃性 (炭酸/レトルト)	B/B	B/B	B/B
特 性	味特性			
	d-リネモン吸着量 (μg/g)	81	26	34
特 性	臭気変化	A	A	B

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

(数値は共重合成分のモル%)

EVA : エチレン-ビニルアセート共重合体 () 内はビニルアセート共重合量

Ge : ゲルマニウム

【表4】

(12)

特開平 7 -

21

22

表4

		実施例10	実施例11	実施例12	
ポ リ マ 物 性	I 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルA 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/I ^{11.5} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ^{11.6} Ge (40) 0.84 0.70 215 15 EVOH (E:29) 92:8	PET/I ¹² Ge (42) 0.75 0.80 228 25 EVOH (E:29) 92:8
	II 層 使 用 ポ リ マ	ポリエステルB 触媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μm)	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.90 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET/I ⁵ Ge (40) 0.74 0.89 240 16 — —
被 覆 材 質 特 性	厚み I/II (mm) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μg/g) 臭気変化	10/20 0.80 20 17 0.48 A/B 20 A	27/8 0.79 19 17 0.48 A/A 27 A	27/3 0.72 29 19 0.68 A/A 29 A	

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

Ge : ゲルマニウム

【表5】

(13)

特開平 7 -

23

24

表5

			比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポ リ マ 物 性	I 層 使用 ポリマ	ポリエステルA 融媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) ポリオレフィン 重量比 (ポリエステル: ポリオレフィン)	PET/1 ^{17.5} Ge (50) 0.65 2.0 211 41 — —	PET/1 ^{17.5} Ge (40) 0.70 2.50 210 19 EVOH (E:29) 99:1	PET/1 ^{17.5} Ge (50) 0.65 2.0 211 41 LDPB 40:60
	II 層 使用 ポリマ	ポリエステルB 融媒種 (元素量 ppm) [η] DEG (重量%) 融点 (°C) カルボキシル基量 (当量/トン) 粒子種、量 (重量%) 平均粒子径 (μm)	PET/1 ⁶ Ge (42) 0.64 1.20 238 39 SiO ₂ 0.1 4.0	PET/1 ⁶ Ge (40) 0.70 0.89 240 14 SiO ₂ 0.2 4.0	PET Ge (50) 0.65 2.0 255 42 — —
被 覆 材 質 特 性	厚み 1/II (μm) [η] カルボキシル基量 (当量/トン) AA (ppm) オリゴマ (重量%) 耐衝撃性 (炭酸/レトルト) 味特性 d-リネモン吸着量 (μg/g) 臭気変化	27/3 0.61 44 81 0.89 D/D 29 B	27/3 0.66 25 21 0.56 C/C 28 A	27/3 0.82 47 32 0.88 C/B 59 C	

表中の略号は次の通り

AA : アセトアルデヒド

DEG : ジエチレングリコール

PET/1 : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

(数値は共重合成分のモル%)

EVOH : エチレン-ビニルアルコール共重合体 () 内はエチレン含有量

LDPE : 低密度ポリエチレン

Ge : ゲルマニウム

【0082】

【発明の効果】本発明のポリマ多層被覆金属箔層体金属板は缶などに成形した際、耐衝撃性、味特性に優れてお

り、特に空焼き、レトルトなどの熱処理に耐性を有しており、成形加工によって製に好適に使用することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.